

XP 000189097

6001 Chemical Abstracts  
84(1976)19 April, No.16, Columbus, OH, US

P. 333

Con B28/18

84: 110612t High-strength, extrusion-molded, lightweight calcium silicate product. Otoma, Takashi; Kubota, Kazuo; Yamada, Toshio (Nippon Asbestos Co., Ltd.) Japan. Kokai 75 95,319 (Cl. B28B), 29 Jul 1975, Appl. 73 143,931, 26 Dec 1973; 3 pp. A mixt. of calcareous and siliceous materials is mixed with a slurry of a hydrothermally synthesized Ca silicate [23296-15-3]. The resulting slurry is dewatered to adjust its water content to 50-120%, based on the total solids content, extruded, autoclaved, and dried to obtain high-strength Ca silicate products useful as building materials. Thus, Ca silicate hydrothermally synthesized from powd. siliceous stone 52 and milk of lime 1100 parts was dispersed in 15-fold water, and the slurry 30 parts (as solids content) was mixed with a mixt. of powd. siliceous stone 15, portland cement 35, bentonite 10, amosite asbestos 5, and methylcellulose 0.2 part. The mixt. was dewatered to water content 80-90% (based on the solids content), extruded, autoclaved at steam pressure 9 kg/cm<sup>2</sup> for 7 hr, and dried to obtain a lightwt. silicate product having d. 0.75 g/cm<sup>2</sup> and bending strength 80 kg/cm<sup>2</sup>. Its shrinkage was 1.12% when heated at 1000°.

06 6946 0825

- 1 -

Japanese Unexamined Patent Publication No. 95319/1975

Date of Publication: July 29, 1975

Japanese Patent Application No. 143931/1973

Date of Application: December 26, 1973

Inventor: Takashi Otoma

Address of the Inventor: 1-15-8, Baba, Tsurumi-ku, Yokohama-shi,  
Kanagawa-ken, Japan

Inventor: Kazuo Kubota

Address of the Inventor: 5-10-11, Namamugi, Tsurumi-ku,  
Yokohama-shi, Kanagawa-ken, Japan

Inventor: Toshio Yamada

Address of the Inventor: 1514, Kitaterao, Tsurumi-ku, Yokohama-shi,  
Kanagawa-ken, Japan

Applicant: Nihon Asbestos Kabushiki Kaisha

Address of the Applicant: 1-26, Shibadaimon 1-chome, Minato-ku,  
Tokyo-to, Japan

Representative: Tsunemasa Watanabe

- 2 -

PROCESS FOR PREPARING LIGHTWEIGHT CALCIUM SILICATE  
MATERIAL BY EXTRUSION

CLAIMS

1. A process for preparing lightweight calcium silicate material by extrusion comprising
- 5 mixing lime material and silicate material in order to obtain high strength by steaming and adding a slurry of calcium silicate separately obtained by water thermal synthesis thereto and mixing the same sufficiently;
- extruding the mixture by partly dehydrating the mixture and adjusting a
- 10 water content of the mixture in order to make extrusion possible (water content of 50 to 120% based on the total solid portion); and
- steaming the molded article and post-drying the same.

DETAILED DESCRIPTION

- 15 The present invention relates to a process for preparing lightweight calcium silicate material by extrusion.

Calcium silicate material is used for various applications such as a heat insulating material, since it is incombustible and has high heat resistance and high strength in terms of density. Recently, it

20 has been spotlighted as a lightweight construction material. There have been found and practiced various methods for preparing calcium silicate material and molding process thereof are mainly compression dehydration pressing method, picking-up method or casting method. In other cases, extrusion process is employed in order to obtain heavy

- 3 -

material whose density is at least  $1.0 \text{ g/cm}^3$ .

However, it has been considered to be difficult to prepare lightweight calcium silicate material by extrusion because of various problems. Namely, it was impossible to mold the material in lightweight condition. It is because, in extrusion method, material moves forward in accordance with relative motion of a screw and a barrel generated from rotation, and if there is a dice at the front, the pressure accumulates to increase molding density of the material. Therefore, the extrusion has been suitable for molding material having high density such as brick and glass. Also, it is inevitable for material for extrusion to have a suitable viscosity and plasticity. The viscosity and the plasticity remarkably change depending on a water content and therefore, it is necessary to suitably control the mixing amount of water in particular. However, since the calcium silicate has a remarkable thixotropic characteristic that viscosity gradually decreases and water is isolated therefrom when pressure is added, it happens that molding becomes impossible because its viscosity and plasticity is remarkably changed during transfer from the hopper of the extrusion machine to the dice while mixing it by the screw.

Therefore, controlling water content is particularly important and this is the most difficult problem on the molding of the calcium silicate by extrusion.

Conventionally, a process for molding calcium silicate by pressing transfer was published (Japanese Examined Patent Publication No. 2412/1971), which was based on the idea of changing extra water by friction heat between the raw material and the barrel and by heat added from outside, which also has a function for steaming the lightweight

calcium silicate. However, a device for enormous heat addition is necessary in order to evaporate the isolated water immediately. In addition, to steam the calcium silicate, it must be kept under a condition of high vapor pressure for a long period of time, which requires a large  
5 apparatus or otherwise, molding efficiency remarkably decreases.

Also, according to this process, gas is contained inside the barrel of the molding machine, and it leads to generation of lamination in the molded article, which makes it difficult to prepare an excellent molding article. After all, the method has not been practically used.

10 Extrusion of lightweight calcium silicate involves many problems in the preparation process as mentioned above, but it has many advantages also. Namely, by suitably changing the shape of the dice, molding into any sectional form becomes possible; an article having a long length can be obtained; continuous molding is possible, which  
15 means high molding efficiency; and it is possible to prepare a molded article having a very smooth surface.

According to the present invention, molding of lightweight calcium silicate by extrusion becomes possible.

Attempts were made based on expectation that a lightweight  
20 foamed article such as pearlite or silus balloon may be mixed as a filler with lightweight calcium silicate. However, the material receives a pressure higher than breaking strength of the foamed article in extrusion. And therefore, particles were broken and a molding having at most definite density was impossible, even though a mixing amount of  
25 the lightweight foamed article was increased.

There is also a disadvantage that strength reduces more largely than reduction ratio of the density and it was found that

- 5 -

extrusion could not be achieved by addition of the foamed article, and studies were continued to complete the present invention.

In the present invention, it is found that calcium silicate obtained by water thermal synthesis of lime with silicic acid may be used  
5 as a lightweight filler for extrusion.

That is to say, if the calcium silicate obtained by water thermal synthesis is mixed as the filler, a lightweight molded article having high strength and high heat resistance can be obtained by extrusion.

10 The calcium silicate obtained by water thermal synthesis can be prepared by adding water to lime and silicic acid raw material in an amount of 10 to 20 times of the amount and by reacting them inside an autoclave equipped with a stirrer according to a conventional method. Any of tobamolite or xonotlite may be used for crystal system, but  
15 xonotlite is more preferable since high thermal resistance is required.

For extrusion, it is important to suitably control a water content and the extrusion becomes possible only when the water content is suitably controlled in accordance with the amount of calcium silicate obtained by water thermal synthesis. The suitable water content  
20 mostly ranges 50 to 120 % by weight based on the total solid portion. But since the water content in the calcium silicate separately obtained by water thermal synthesis used as a filler is as much as 10 to 20 times of the raw material, the water content easily exceeds 100 % even if thereto is added only 10 % by weight of the calcium silicate obtained by  
25 water thermal synthesis. Therefore, in order to adjust a water content to a suitable value, there can be ① a process for using calcium silicate obtained by water thermal synthesis in powder after drying and ② a

process for mixing calcium silicate obtained by water thermal synthesis with the lime and silicate material and extruding it after dehydration to a suitable water content. In the process ①, a large amount of heating value is necessary in order to dry the calcium silicate obtained by water thermal synthesis and a suitable amount of water needs to be added again at extrusion. Also, if the calcium silicate obtained by water thermal synthesis is used after half drying in order to obtain a suitable water content at mixing it with lime and silicate, heating value for drying decreases but it was found difficult to uniformly mix the calcium silicate obtained by water thermal synthesis with the lime and silicate material.

Therefore, it was found that the process ② was effective after experiments in the present invention. As a dehydration process, any of compression dehydration or inhalation dehydration may be used while the both may be used together.

Next, a preparation process of the present invention is shown. In an autoclave, lime material and silicate material were mixed by steam treatment in sufficient amounts for generating high strength. Calcium silicate was separately prepared in advance by water thermal synthesis and it was dehydrated to contain a suitable amount of water and was extruded. It was steamed under a vapor pressure of 6 to 20 kg/cm<sup>2</sup> for 5 to 6 hours and was dried to prepare calcium silicate material.

As the lime material, there may be used hydrated lime, quick lime and carbide refuse. As the silicate, there may be used natural material such as silica rock, diatomaceous earth or a shirasu (*earth distributed in a certain district in Japan* (this note is added by a translator)) or artificial material such as silicon dust and it may be crystalline or amorphous. Mineral refuse of calcium silicate which are

- 7 -

byproducts of process for preparing cement or phosphorus may also be used as the lime and silicate material.

Viscosity and flexibility necessary for extrusion can be achieved when an organic thickener such as metylcellulose or poly(ethylene oxide), or bentonite is added in a small amount. The methylcellulose gives gloss on the surface of the molded article, and the bentonite gives an effect as a lubricant which functions to reduce friction.

If a fiber such as asbestos, glass fiber having alkaline resistance or pulp is mixed as a reinforcement agent, it is possible to increase strength. The calcium silicate prepared separately in advance by water thermal synthesis may be prepared according to the conventional process as mentioned above. The process of the present invention not only provides a lightweight calcium silicate with high strength and heat resistance but also make it possible to mold the calcium silicate material having a desired sectional form and extremely smooth surface due to the effect of the extrusion.

#### EXAMPLE 1

In order to obtain high strength by evaporation treatment, there are mixed 15 parts of silica rock powder, 35 parts of Portland cement and 10 parts of bentonite. To the mixture are added 0.2 part of methyl cellulose and 5 parts of amosite asbestos, and it is mixed sufficiently. After that, 30 parts of a slurry of calcium silicate calculated as a solid portion which is prepared separately in advance by water thermal synthesis containing 15 times of water is added and the mixture is sufficiently mixed. Then, water is dehydrated by



- 8 -

compression dehydration while inhalation is continued to reduce a water content to 80 to 90 % based on the total solid portion.

The obtained half-dried material is extruded, and the molded article is post-dried by evaporation treatment under an evaporation pressure of 9 kg/cm<sup>2</sup> for 7 hours.

The calcium silicate was separately obtained in advance by adding 1100 parts of water to limemilk prepared by digesting 52 parts of silica rock powder and 48 parts of quick lime with 10 times of water, and the mixture was reacted as it was stirred in an autoclave equipped with a stirrer under an evaporation pressure of 14 kg/cm<sup>2</sup> for 5 hours.

The properties of the calcium silicate material prepared in the above process are as follows:

Density	0.75 g/cm <sup>3</sup>
Flexural strength	80 kg/cm <sup>2</sup>
Rate of construction	1.12 %
heated at 1000 °C	

#### EXAMPLE 2

There are mixed 5 parts of silica rock powder, 15 parts of diatomaceous earth, 8 parts of hydrated lime, 22 parts of Portland cement and 10 parts of bentonite. To the mixture are added 15 parts of glass fiber and 0.5 part of methyl cellulose and it is sufficiently mixed. After that, 40 parts of calcium silicate calculated as a solid portion which is prepared separately in advance by water thermal synthesis as in Example 1 is added thereto and the mixture is sufficiently blended. Then, water is dehydrated by compression dehydration while inhalation is continued to adjust a water content to 95 to 110 % based on the total

- 9 -

solid portion and the material is extruded and is dried by evaporation treatment under an evaporation pressure of 9 kg/cm<sup>2</sup> for 7 hours.

The properties of the obtained calcium silicate material are as follows:

5	Density	0.52 g/cm <sup>2</sup>
	Flexural strength	37 kg/cm <sup>2</sup>
	Rate of construction	1.31 %
	heated at 1000 °C	



特 許 願

(2,000円)

昭和48年12月26日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発 明 の 名 称 押出成形による軽量けい酸カルシウム材料の製造方法

2. 発 明 者 佐々木 三郎 (外2名)  
住 所 横浜市鶴見区馬場1-15-8  
氏 名 菅 島 康 成

3. 特許出願人 日本アスベスト株式会社  
住 所 東京都港区芝大門1丁目1番36号  
氏 名 代表者 渡 辺 常 正  
(国 籍)

4. 代 理 人 千 石 七 郎  
住 所 東京都港区北青山5-6-18共同ビル7階  
氏 名 (5743) 坂 井 一 雄

5. 添付書類の目録

- |           |     |
|-----------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面   | 1 通 |
| (3) 願書副本  | 1 通 |
| (4) 委 任 状 | 1 通 |

特許庁  
12.21

出。

明 細 書

1. 発明の名称

押出成形による軽量けい酸カルシウム材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

蒸熱処理によつて、高強度を生ぜしめるように石灰原料とけい酸原料とを配合し、これに別に水熱合成して得たけい酸カルシウムのスラリーを加えてよく混合した後、この混合物から一部脱水して、押出成形が可能となるよう混合物の水量を適切に調整し(全面積分に対して水分を50~120%量とする)で押出成形し、成形体を蒸熱処理後乾燥することを特徴とする押出成形による軽量けい酸カルシウム材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、軽量けい酸カルシウム材料を押出成形によつて、製造する方法に関するものである。

けい酸カルシウム材料は、不燃性で、耐熱性が高く、密度に比較して強度が高いことから保温材をはじめとして種々の用途に利用されているが、特に近年では軽量建築材として脚光を浴びるようになった。けい酸カルシウム材料の製造には種々の方法が考え出され且つ実施されているが、その成形方法としては主に圧搾脱水プレス法、抄造法またはキャストイング法によつており、時には、

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-95319

③公開日 昭50.(1975) 7.29

②特願昭 48-143931

②出願日 昭48.(1973) 12.26

審査請求 有 (全3頁)

庁内整理番号

9/61 41

⑤日本分類

2X1E5

⑤ Int. Cl.

B28B 3/20

密度が1.0g/cm<sup>3</sup>以上の重い材料を目的とする場合に押出成形法が行われている。

しかしながら、いろいろ問題があつて、これまで軽量けい酸カルシウム材料は押出成形法によつて製造することは困難とされていた。すなわち、押出成形法では回転によるスクリーンとバレルとの相対的な運動によつて材料が前方に送られてゆくわけであるが、前方にダイスがあると圧力の害が生じて、材料の成形密度が大きくなつてしまい軽量な材料の形跡で成形することは不可能であつた。従つて押出成形法は煉瓦とか磚子等の密度の高い材料の成形には適するものとされていた。また押出成形する材料には適度の粘性と可塑性が不可欠であるとされ、かかる粘性と可塑性は水量によつて著しく変化するもので、特に水の配合量を適切に調整しなければならない。ところが、けい酸カルシウム素材は、応力を加えていくと、徐々に粘性が低下し、水を蒸発するというデクントロピックな性質が顯著であるため、押出成形機の材料投入口からスクリーンで隔りながらダイスまで送る間に粘性と可塑性が著しく変化して成形できなくなることがある。

従つて水量の調整が特に重要となり、これが押出成形でけい酸カルシウム材料を成形するうえでの最も大きな難点となつていた。従つて、けい酸カルシウムを圧送成形する方法が公表されたこと

があるが、(特公昭46-2412号)その方法では、余分な水分を原料と成形筒との間の摩擦熱と外部から加える熱とによつて蒸気に変えこれをもつてけい酸カルシウムの蒸熱をも兼ねようとする発想に基づくものであつた。しかしながら、蒸熱した水を直ちに蒸気化させるためには多大の熱を加える装置が必要であり、加えてけい酸カルシウムを蒸熱するとすると、長時間高い蒸気圧の条件下におくことが必要となり、膨大な装置を設置するが、もしくは、成形能率が著しく低下せざるをえない。

また、この方法では成形筒の筒内に気体が含まれることになり、これが成形体にラミネーションを生ずる原因ともなつて、良好な成形体が得られない。結局この方法は、実際に実施されるに到つてない。

軽量なけい酸カルシウムを押出成形するには、製造上、上述のようにいろいろ<sup>製造</sup>はあるが、他方押出成形法にはそれなりに多くのメリットがある。すなわち、ダイスの形状を適当に代えることによつて、任意の断面形状に成形できる。

長尺物が容易に成形できる。連続的に成形できて成形能率が高い。表面が極めて平滑な成形体を得られる等である。

本発明は、軽量なけい酸カルシウムを押出成形で成形することを可能ならしめたものである。

されることから、ゾノライトのほうが好ましい。

押出成形するには、水量を適切に調節することが重要であり、水量は、水熱合成したけい酸カルシウムの配合量に対応して、適切に調節してはじめて押出成形が可能となる。適切な水量というのは、ほとんどの場合全固形分に対して50~120%量の範囲内にあるが、充填材として使用する別に水熱合成したけい酸カルシウムにおける水量は10~20倍量と多量であるので、例えば水熱合成したけい酸カルシウムを10%配合しただけで、水量は100%を越えてしまうことになる。従つて、適切な水量に調節するために、①水熱合成したけい酸カルシウムを乾燥して粉末状にして用いる方法と②石灰、けい酸原料に水熱合成したけい酸カルシウムを配合したのちに、適切な水量となるように脱水して押出成形する方法が考えられる。①の方法では、多量の水を含んでいる水熱合成したけい酸カルシウムを乾燥するには多大の熱量を必要とするし、押出成形するには再び適当な水量を添加することが必要となる。また石灰とけい酸原料に配合した時に適切な水量となるように水熱合成したけい酸カルシウムを半乾燥して用いると、乾燥に用いる熱量は減少されるが、水熱合成したけい酸カルシウムと石灰、けい酸原料とを均一に混合することが困難となることがあつた。

軽量なけい酸カルシウム材料といへば、ベアライトとかシラスパルーンの様な軽量多孔体を充填材として配合したらよいのではなかつたかと思ひましたが、押出成形において材料に加わる圧力は、軽量多孔体の破壊強度以上であるため、押出成形によつて粒子が破壊されてしまい軽量多孔体の配合量を増加しても一定の密度以下に成形することは不可能であつた。

また、上記軽量多孔体の配合量を増すと、密度の減少割合以上に大きく強度が減少するし高温における加熱収縮率も大きくなるという欠点があり、これら軽量多孔体の添加では押出成形のできないことが判り研究を断続した結果本発明に到達した。

本発明においては、まず押出成形用の軽量充填材として、石灰とけい酸を水熱合成して得られるけい酸カルシウムを使用すれば良いことを見出したのである。

即ち、水熱合成したけい酸カルシウムを充填材として配合すると、軽量で、高強度の耐熱性の高い成形体が押出成形によつて得られることが判つた。

水熱合成したけい酸カルシウムは、石灰原料とけい酸原料に20~20倍量の水を加え、公知の方法によつて、攪拌機の付いたオートクレーブ中で反応させることによつて得られ、結晶系はトバモライト、ゾノライトのいづれでも良いが、高い耐熱性を要求

そこで本発明において、実験した結果②の方法が有効であると判明した。脱水の方法としては、圧搾脱水でも吸引脱水でもよく、両者を併用してもよい。

次に、本発明による製造方法について示す。オートクレーブによる蒸熱処理により高強度を生じしむるに充分な石灰原料とけい酸原料とを配合し、これにあらかじめ別に水熱合成によつて得たけい酸カルシウムを配合し、押出成形が可能となる適切な水量に脱水した後押出成形し、5~20気圧の蒸気圧下で5~10時間蒸熱処理を行ない、乾燥することによつて、けい酸カルシウム材料を製造する。

石灰原料としては、消石灰、生石灰、カーバート等が使用でき、けい酸原料としては、珪石、珪藻土、シラス等の天然の原料でもシリコンダストのような人工の原料でもよく、品質を問わない。<sup>結晶質</sup>また、セメントとかヨウの製造工程で副生されるけい酸カルシウム質結晶も石灰・けい酸原料として使用できる。

ナゲルセルローズとかポリエチレンオキサライド等の有機質の増粘剤や、ベントナイトを少量添加すると押出成形に必要な粘性と可塑性が得られる。またメタルセルローズは成形体の表面に光沢をもたらし、ベントナイトは押出成形における摩擦を減少させる潤滑剤としての効果を与える。

補強材として、石棉、耐アルカリ性ガラス繊維、バルブ等の繊維を配合すると強度の増加をはかることができる。あらかじめ別に水熱合成したけい酸カルシウムは上述の通り公知の方法によつて得られるものでよい。本法によれば、軽量にして高強度の耐熱性に秀れたけい酸カルシウム材料が得られるばかりではなく、押出成形の特徴を生じて、所望の断面形状を有する、表面の極めて平滑なけい酸カルシウム材料を任意の長さに成形できる。

#### 実施例 1

蒸熱処理により高強度が得られるように、珪石粉15部、ポルトランドセメント35部、ベントナイト10部の割合で配合しメチルセルローズ0.2部とアモナイト石綿5部を加え良く混合した後に、あらかじめ別に水熱合成した1.5倍の水量を含むけい酸カルシウムのスラリーを固形分に換算して30部加えて良く混合する。しかる後に押出成形が可能となるように水量が全固形分の80~90%となるまで吸引しつつ圧搾脱水する。

得られた半乾燥状の原料を押出成形した後この成形体を蒸気圧下で7時間蒸熱処理して後乾燥する。

あらかじめ別に水熱合成したけい酸カルシウムは、珪石粉52部と48の生石灰を10倍の水量で消化した石灰乳に1100部の水を加え、攪拌機の付いたオートクレーブ中において14

時間の蒸気圧下で5時間攪拌しながら反応させて得た。

以上の方法によつて製造したけい酸カルシウム材料の物性値は下記の通りである。

密 度	0.75 g/cm <sup>3</sup>
曲 げ 強 さ	80 ㎏
1000℃加熱 収 縮 率	1.12%

#### 実施例 2

珪石粉5部、珪藻土15部、消石灰8部、ポルトランドセメント22部、ベントナイトを10部の割合で配合し耐アルカリ性ガラス繊維を15部、メチルセルローズを0.5部加えて良く混合した後、実施例1と同様にして別に水熱合成したけい酸カルシウムを固形分に換算して40部加え良く混合する。

しかる後に押出成形が可能となるように吸引しつつ圧搾脱水し、水量が全固形分の95~110%となるように調整した原料を押出成形し、9時間の蒸気圧下で7時間蒸熱処理した後乾燥する。得られたけい酸カルシウム材料の物性値は下記の通りである。

密 度	0.625 g/cm <sup>3</sup>
曲 げ 強 さ	37 ㎏
1000℃加熱 収 縮 率	1.31%

特許出願人代理人 板 井 一 郎

#### 4. 前記以外の発明者

(1) 横浜市磯見区並賣5010011

久 保 田 和 雄

(2) 横浜市磯見区北寺尾1514

山 田 俊 夫